

51457-2001700-10361

DELPHION

[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[My Account](#)[Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent](#)[Help](#)

The Delphion Integrated View: INPADOC Record

Get Now: ☒ PDF | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: [Add to Work File:](#) [Create new Work File](#) [Add](#)View: Jump to: [Top](#) [Go to: Derwent](#)☒ [Email this to a friend](#)

Title: CN1347958A: UP CONVERTING FLUORESCENT MATERIAL WITH NANOMETER LEVEL MOLYBDATE SUBSTRATE AND ITS PREPN

Derwent Title: Up-converting fluorescent material with nanometer level molybdate substrate and its preparation [\[Derwent Record\]](#)**Country:** CN China**Kind:** A Unexamined APPLIC. open to Public inspection I**Inventor:** GUANGSHUN YI; China
BAOQUAN SUN; China
DEPU CHEN; China**Assignee:** TSINGHUA UNIV. China
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)**Published / Filed:** 2002-05-08 / 2001-11-16**Application Number:** CN2001000134861**IPC Code:** IPC-7: C09K 11/77;**ECLA Code:** None**Priority Number:** 2001-11-16 CN2001000134861**Abstract:** The present invention belongs to the field of nano fluorescent

material. Lanthanum oxide (or yttrium or gadolinium oxide), ytterbium oxide and erbium oxide (or thulium or holmium oxide) are first dissolved in acid to prepare solution; complexone and sodium or potassium molybdenate are added into the solution to produce precipitate, which is centrifugally separated and water washed to prepare aqueous gel, aqueous gel or further prepared alcoholic gel is finally cinerated in a high temperature furnace or heated in a


**High
Resolution**

hydrothermal reactor to obtain the nano level up converting fluorescent material. The said material has lanthanum molybdenate as matrix and ytterbium molybdenate and erbium molybdenate as dopant. The material thus prepared has small and homogeneous size, average size 50-60 nm and high light glowing strength and may meet the requirement as biological molecular fluorescent mark material.


 **INPADOC**
Legal Status:

None

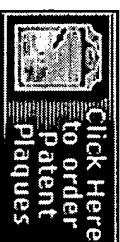
Get Now: [Family Legal Status Report](#)

 **Family:**

pdf	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1347958A	2002-05-08	2001-11-16	UP CONVERTING FLUORESCENT MATERIAL WITH NANOMETER LEVEL MOLYBDATE SUBSTRATE AND ITS PREPN
<input checked="" type="checkbox"/>	CN1171972C	2004-10-20	2001-11-16	Up converting fluorescent material with nanometer level molybdate substrate and its prepn
2 family members shown above				

 **Other Abstract Info:**

CHEMABS 138(17)257035Z



[Nominate this for the Gallery...](#)

THOMSON

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

Copyright © 1997-2006 The Thomson Corporation

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01134861.5

[43] 公开日 2002 年 5 月 8 日

[11] 公开号 CN 1347958A

[22] 申请日 2001.11.16 [21] 申请号 01134861.5

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园

共同申请人 北京博奥生物芯片有限责任公司

[72] 发明人 衣光舜 孙宝全 陈德朴

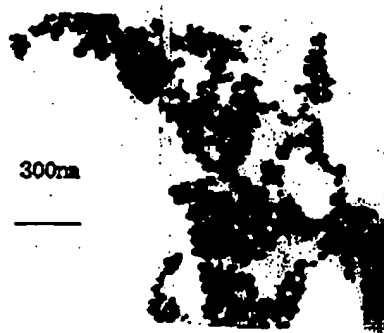
周玉祥 程 京

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 一种纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料及其制备方法

[57] 摘要

一种纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料及其制备方法,属于纳米荧光材料技术领域。该方法首先将氧化镧(或氧化钪或氧化钇)、氧化铽、氧化钬(或氧化铪或氧化钽)溶于酸中配成溶液,之后加入氨基酸类络合剂,再将钼酸钠或钼酸钾加入上述溶液后生成沉淀,离心分离并用水洗涤,制成水凝胶;也可进一步制成醇凝胶,放入高温炉中煅烧或倒入水热釜中加热,即得纳米级上转换荧光材料。该材料是以钼酸镧(或钼酸钪或钼酸钇)为基质,还掺杂有钼酸铽、钼酸钬(钼酸铪或钼酸钽)。该方法可制备出纳米级上转换荧光材料,粒度小且均匀,平均粒径为 50-60nm;而且煅烧温度低,发光强度大,可以满足作为生物分子荧光标记材料的需要。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种制备纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料的方法，其特征在于包含以下步骤：

(1) 将氧化镧或氧化铈或氧化钪、氧化镱、氧化铒或氧化铥或氧化钬，溶于盐酸或硝酸中配成溶液，加热溶解，使溶液中稀土离子摩尔比为镧离子（铈离子或钪离子）：镱离子：铒离子（铥离子或钬离子）=70—90：0—29：0.001—15，挥发干，除掉剩余的盐酸或硝酸；

(2) 将上述产物加水溶解，并加入 0—2 倍于溶液中总稀土离子量的氨羧类络合剂；

(3) 快速搅拌下，将钼酸钠或钼酸钾溶液加入上述溶液中，生成乳状沉淀；

(4) 离心分离沉淀并用水洗涤，制成水凝胶；

(5) 将水凝胶作为前驱体放入高温炉中，在 400—1100℃ 煅烧 1—10 小时，即得纳米级上转换荧光材料。

2、按照权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于上述步骤（1）中配置的溶液可直接用该步骤中所述稀土的可溶盐配制。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于上述步骤（2）所述氨羧类络合剂为乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠盐、二乙三胺五乙酸或羟乙基乙二胺三乙酸中的任何一种。

4、按照权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于按照步骤（4）制成水凝胶后，还可用乙醇浸泡或蒸煮制成醇凝胶。

5、按照权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于所述步骤（5）也可以将步骤（4）制得的水凝胶分散在水中倒入水热釜中，150—200℃ 水热反应 1—10 小时，也可制得纳米级上转换荧光材料。

6、采用如权利要求 1 所述方法制备的一种纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料，其特征在于该材料是以钼酸镧（或钼酸铈或钼酸钪）为基质，还掺杂有钼酸镱、钼酸铒（钼酸铥或钼酸钬），其稀土离子的摩尔比为镧离子（铈离子或钪离子）：镱离子：铒离子（铥离子或钬离子）=70—90：0—29：0.001—15。

说明书

一种纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料及其制备方法

技术领域:

本发明属于纳米荧光材料技术领域,特别涉及一种以钼酸盐为基质的稀土离子掺杂的纳米上转换荧光材料及其制备方法。

背景技术:

上转换荧光材料是一种在红外光激发下能发出可见光的发光材料。铈、铒共掺杂的钼酸盐是一种效率比较高的上转换荧光材料,该类材料通常是按一定的摩尔比将氧化钼(MoO_3),氧化铈(Yb_2O_3),氧化铒(Er_2O_3)等混合均匀,在 1200°C 的高温下通过高温固相反应灼烧而成。该类材料在 970nm 红外线激发下发出红色荧光(余宪恩,实用发光材料与光致发光机理,中国轻工业出版社,1997,北京)。

上转换荧光材料由于其特殊的性质,可用于制备发光二极管、固体基质可见光激光器、高灵敏度的生物分子荧光标记材料等(Zarling, et al., US patent 5674698, 1997)。

作为生物分子荧光标记材料,需要材料本身颗粒小且均匀,发光强度大,在水溶液中稳定。上述高温固相方法制备的是普通材料而非纳米材料,目前还没有该类物质纳米材料制备方法的文献报道,现有的方法难以制备出满足作为生物分子标记用途的材料。另外现有的以钼酸盐为基质的上转换荧光材料只有铈铒掺杂,而没有制备铈铕,铈钬等共掺杂钼酸盐上转换荧光材料的报道。

发明内容:

本发明提出了一种纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料及其制备方法,所制得的材料不仅粒度小且均匀,可以达到纳米级,而且发光强度大,以满足作为生物分子荧光标记材料的需要。该方法包括以下步骤:

(1)将氧化镧或氧化铈或氧化钪、氧化铈、氧化铒或氧化铕或氧化钬,溶于盐酸或硝酸中配成溶液,加热溶解,使溶液中稀土离子摩尔比为镧离子(铈离子或钪离子):铈离子:铒离子(铕离子或钬离子)=70—90:0—29:0.001—15,挥发干,除掉剩余的盐酸或硝酸;

(2)将上述产物加水溶解,并加入0—2倍于溶液中总稀土离子量的羧酸类络合剂;

(3)快速搅拌下,将钼酸钠或钼酸钾溶液加入上述溶液中,生成乳状沉淀;

(4)离心分离沉淀并用水洗涤,制成水凝胶;

(5)将水凝胶作为前驱体放入高温炉中,在 $400—1100^\circ\text{C}$ 煅烧1—10小时,即得纳米级上转换荧光材料。

在上述步骤(1)中配置的溶液可以直接用该步骤中所述稀土的可溶盐配制。

步骤(2)所用的氨羧类络合剂为乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠盐、二乙三胺五乙酸或羟乙基乙二胺三乙酸中的任何一种。

按照步骤(4)中制成水凝胶后, 还可用于醇浸泡或蒸煮制成醇凝胶。

步骤(5)也可以将步骤(4)制得的水凝胶分散在水中倒入水热釜中, 150—200°C 水热反应 1—10 小时, 也可制得纳米级上转换荧光材料。

按照上述方法制备的纳米级钼酸盐基质上转换荧光材料, 以钼酸镧(钼酸铈或钼酸钪)为基质, 还掺杂有钼酸镱、钼酸铒(钼酸铥或钼酸铽), 其稀土离子的摩尔比为镧离子(铈离子或钪离子): 镱离子: 铒离子(铥离子或铽离子) = 70—90: 0—29: 0.001—15。

利用该方法制备上转换荧光材料, 具有以下优点:

- (1) 所制得的材料粒度可以达到纳米级, 小且均匀, 平均粒径为 50—60nm;
- (2) 发光强度大, 光强度增强约 30%;
- (3) 煅烧温度低, 由通常的 1200°C 降低到 400—1100°C;
- (4) 原料价廉, 工艺简单, 成本较低。

附图说明:

图 1 是利用本方法制备的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}, \text{Er}$ 纳米上转换荧光材料与非纳米上转换荧光材料的上转换荧光光谱的对比, 图中实线 1 为利用本方法制备的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}, \text{Er}$ 纳米上转换荧光材料的上转换荧光光谱, 图中虚线 2 为非纳米上转换荧光材料的上转换荧光光谱。

图 2 是利用本方法制备的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}, \text{Er}$ 纳米上转换荧光材料的透射电镜图。

具体实施方式:

实施例一:

(1) 称取 1.1760g 氧化镧 (La_2O_3), 0.3692 g 氧化镱 (Yb_2O_3), 0.0537 g 氧化铒 (Er_2O_3), 置于 100ml 烧杯中, 加入 2ml 浓硝酸 (HNO_3) 加热溶解, 此时稀土离子的摩尔比为 $\text{La}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}=77:20:3$, 挥发干, 除掉剩余的 HNO_3 ;

(2) 将上述产物加 30ml 去离子水溶解, 转入 100ml 三口瓶中;

(3) 快速搅拌下, 将钼酸钠溶液滴入上述三口瓶中, 生成乳状沉淀;

(4) 离心分离沉淀并用水洗涤三次, 制成水凝胶;

(5) 将水凝胶作为前驱体放入高温炉中, 在 800°C 煅烧 5 小时, 即得纳米级上转换荧光材料, 该材料平均粒径 50nm。

实施例二:

(1) 称取 1.1760g 氧化镧 (La_2O_3), 0.3692 g 氧化镱 (Yb_2O_3), 0.0537 g 氧化铒 (Er_2O_3), 置于 100ml 烧杯中, 加入 2ml 浓盐酸 (HCl) 加热溶解, 此时稀土离子的摩尔比为 $\text{La}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:$

$\text{Er}^{3+}=77:20:3$, 挥发干, 除掉剩余的盐酸;

(2) 将上述产物加 30ml 去离子水溶解, 转入 100ml 三口瓶中;

(3) 在快速搅拌下, 将钼酸钾溶液滴入上述三口瓶中, 生成乳状沉淀;

(4) 离心分离沉淀并用水洗涤三次, 制成水凝胶;

(5) 在制得的水凝胶中加入乙醇浸泡, 制成醇凝胶;

(6) 将所制得的醇凝胶放入高温炉中, 在 400°C 煅烧 10 小时, 即得纳米级上转换荧光材料, 该材料平均粒径 60nm。

实施例三:

(1) 量取氯化镧、氯化铈、氯化钪配制成 25ml 溶液, 使稀土离子摩尔比为 $\text{La}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}=70:29:1$, 稀土离子总浓度为 0.04 mol/L, 置于三口瓶中;

(2) 加入 5ml 0.2mol/L 的乙二胺四乙酸 (EDTA) 溶液, 使 EDTA 与稀土离子充分络合;

(3) 在快速搅拌下, 将钼酸钠溶液迅速注入上述三口瓶中, 生成乳状沉淀;

(4) 在制得的水凝胶中加入乙醇煮沸制成醇凝胶;

(5) 将制成的醇凝胶作为前驱体放入高温炉中, 在 1100°C 煅烧 1 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

实施例四:

(1) 量取氯化钇、氯化铈、氯化铥配制成 25ml 溶液, 使稀土离子摩尔比为 $\text{Y}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}=87:12.999:0.001$, 稀土离子总浓度为 0.04 mol/L, 置于三口瓶中;

(2) 加入 5ml 0.2mol/L 的乙二胺四乙酸 (EDTA), 使 EDTA 与稀土离子充分络合;

(3) 在快速搅拌下, 将钼酸钠溶液迅速注入上述三口瓶中, 生成乳状沉淀;

(4) 在制得的水凝胶中加入乙醇浸泡制成醇凝胶;

(5) 将水凝胶作为前驱体放入高温炉中, 在 800°C 煅烧 1 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

实施例五:

(1) 量取氯化钇、氯化铈、氯化钬配制成 25ml 溶液, 使稀土离子摩尔比为 $\text{Y}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}=90:9.8:0.2$, 稀土离子总浓度为 0.04 mol/L, 置于三口瓶中;

(2) 加入 10ml 0.2mol/L 的二乙三胺五乙酸 (DTPA) 溶液, 使 DTPA 与稀土离子充分络合;

(3) 在快速搅拌下, 将钼酸钠溶液迅速注入上述三口瓶中, 生成乳状沉淀;

(4) 在制得的水凝胶中加入乙醇浸泡制成醇凝胶;

(5) 将水凝胶作为前驱体放入高温炉中, 在 800°C 煅烧 5 小时, 即得纳米级上转换荧光材料。

实施例六：

- (1) 量取氯化钇、氯化铽、氯化铈配制成 25ml 溶液，使稀土离子摩尔比为 $Y^{3+}:Ho^{3+}=85:15$ ，稀土离子总浓度为 0.04 mol/L，置于三口瓶中；
- (2) 加入 5ml 0.2mol/L 的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液，使 EDTA 与稀土离子充分络合；
- (3) 在快速搅拌下，将钼酸钠溶液迅速注入上述三口瓶中，生成乳状沉淀；
- (4) 离心分离沉淀并用水洗涤三次，制成水凝胶；
- (5) 将水凝胶分散在 40ml 水中作为前驱体倒入水热釜中，150°C 水热反应 10 小时，制得纳米级上转换荧光材料。

实施例七：

- (1) 量取氯化钇、氯化铽、氯化铈配制成 25ml 溶液，使稀土离子氯化物摩尔比为 $Gd^{3+}:Yb^{3+}:Ho^{3+}=80:19.8:0.2$ ，稀土离子总浓度为 0.04 mol/L，置于三口瓶中；
- (2) 加入 5ml 0.2mol/L 的羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA) 溶液，使 HEDTA 与稀土离子充分络合；
- (3) 在快速搅拌下，将钼酸钠溶液迅速加入上述三口瓶中，生成乳状沉淀；
- (4) 离心分离沉淀并用水洗涤三次，制成水凝胶；
- (5) 将水凝胶分散在 40ml 水中作为前驱体倒入水热釜中，200°C 水热反应 1 小时，制得纳米级上转换荧光材料。

实施例八：

- (1) 量取氯化钇、氯化铽、氯化铈配制成 25ml 溶液，使稀土离子氯化物摩尔比为 $Gd^{3+}:Yb^{3+}:Ho^{3+}=80:19.8:0.2$ ，稀土离子总浓度为 0.04 mol/L，置于三口瓶中；
- (2) 加入 5ml 0.2mol/L 的羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA) 溶液，使 HEDTA 与稀土离子充分络合；
- (3) 在快速搅拌下，将钼酸钠溶液迅速加入上述三口瓶中，生成乳状沉淀；
- (4) 用水洗涤并离心分离，制成水凝胶；
- (5) 将水凝胶分散在 40ml 水中作为前驱体倒入水热釜中，180°C 水热反应 5 小时，制得纳米级上转换荧光材料。

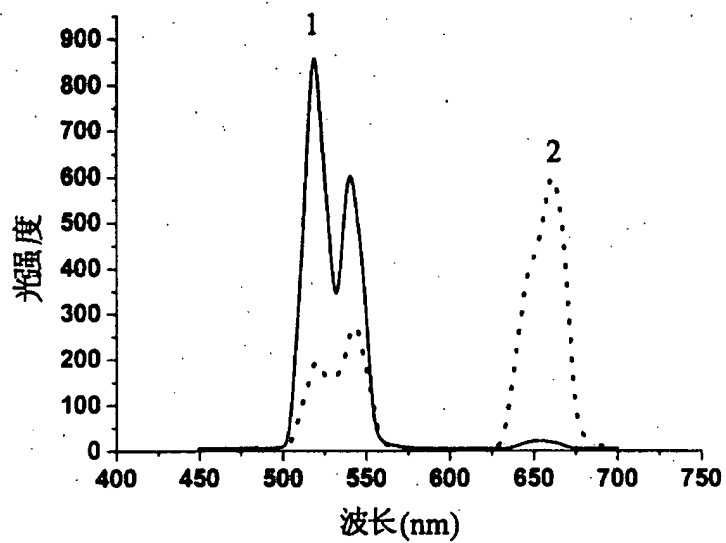


图 1

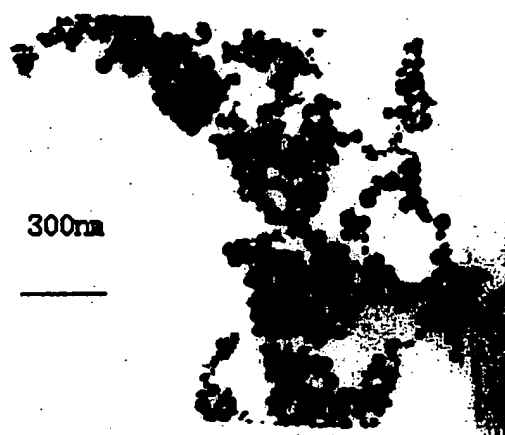


图 2